

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

④

PUBLICATION NUMBER : 11233405
PUBLICATION DATE : 27-08-99

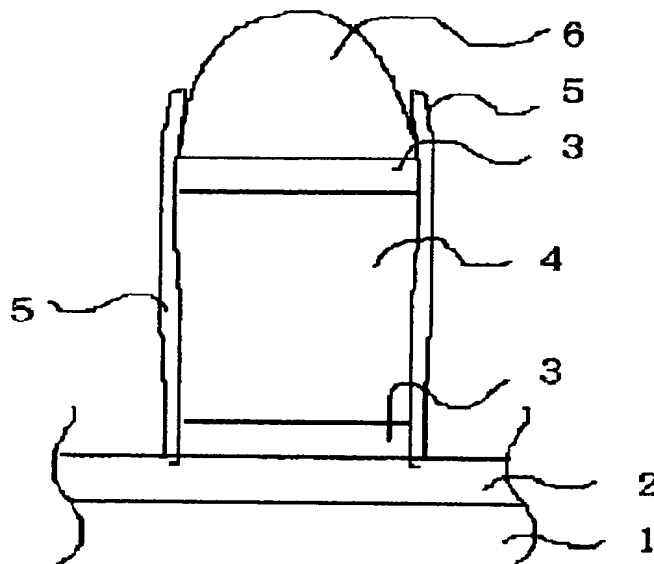
APPLICATION DATE : 10-02-98
APPLICATION NUMBER : 10028482

APPLICANT : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC;

INVENTOR : AOYAMA TETSUO;

INT.CL. : H01L 21/027 G03F 7/42 H01L 21/3065
H01L 21/306

TITLE : MANUFACTURE OF
SEMICONDUCTOR DEVICE



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To enable to peel off a residual resist and a sidewall protection layer at a low temperature in a short period of time without corroding a wiring or an insulating film, by cleaning with a cleaning solution containing an oxidizing agent and organic acid and then carrying out resist stripping using a resist stripper.

SOLUTION: A predetermined pattern is formed with a resist on a conductive thin film provided on a substrate 1, and an unwanted portion of the conductive thin film is removed by dry etching using the resist pattern 6 as a mask. Next, the semiconductor element substrate 1 is cleaned with a semiconductor element cleaning solution containing an oxidizing agent and organic acid. As the oxidizing agent, inorganic peroxide is preferred and hydrogen peroxide is more preferred. As the concentration of the oxidizing agent, 0.5-30 wt.% in the solution is particularly preferred. As the organic acid, aliphatic monocarboxylic acid such as formic acid, acetic acid or the like, or aliphatic polycarboxylic acid such as oxalic acid, maleic acid or the like is preferred. After the cleaning step, a residual resist and a sidewall protection layer 5 are removed by using a resist stripper.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-233405

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月27日

(51) Int.Cl. ⁶		識別記号	F I	
H 0 1 L	21/027		H 0 1 L	21/30
G 0 3 F	7/42		C 0 3 F	7/42
H 0 1 L	21/3065		H 0 1 L	21/302
	21/306			21/306
				H
				D
				S
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)				
(21) 出願番号	特願平10-28482			
(22) 出願日	平成10年(1998) 2月10日			
(71) 出願人	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号			
(72) 発明者	丸山 岳人 新潟県新潟市太夫浜新割182 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内			
(72) 発明者	阿部 久起 新潟県新潟市太夫浜新割182 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内			
(72) 発明者	青山 哲男 新潟県新潟市太夫浜新割182 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内			

(54) 【発明の名称】 半導体素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】半導体素子を製造する際に、配線工程におけるドライエッチング後に残存する無機質基板上的残存レジスト及びレジスト残渣を低温、短時間で除去出来且つ種々の配線及び絶縁膜等の材料を腐食しない剥離方法を提供すること。

【解決手段】ドライエッチング後の無機質基板上的フォトレジストを剥離する際、酸化剤および有機酸を含有する洗浄液で、洗浄後、レジスト剥離液を使用してフォトレジストの剥離を行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(1)基板上に設けられた導電薄膜上に所定のパターンをレジストで形成する工程、(2)このレジストパターンをマスクとして導電薄膜の不要部分をドライエッチング除去する工程、(3)酸化剤および有機酸からなる洗浄液で基板を洗浄する工程および(4)レジスト剥離液により残存レジストおよび側壁保護膜を除去する工程を順次施すことを特徴とする半導体素子の製造方法。

【請求項2】(1)基板上に設けられた導電薄膜上に所定のパターンをレジストで形成する工程、(2')このレジストパターンをマスクとして導電薄膜の不要部分をドライエッチング除去し、次いでアッシング処理により、ドライエッチングによりもたらされたレジスト変質層を除去する工程、(3)酸化剤および有機酸からなる洗浄液で基板を洗浄する工程および(4)レジスト剥離液により残存レジストおよび側壁保護膜を除去する工程を順次施すことを特徴とする半導体素子の製造方法。

【請求項3】酸化剤が無機過酸化物である請求項1または2記載の半導体素子の製造方法。

【請求項4】酸化剤が過酸化水素である請求項1または2記載の半導体素子の製造方法。

【請求項5】有機酸が脂肪族モノカルボン酸または脂肪族ポリカルボン酸である請求項1または2記載の半導体素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子の製造方法に関し、さらに詳しくは、半導体素子を製造する際、ドライエッチング後に残存レジスト及び側壁保護膜を簡便かつ容易に除去し、半導体素子を効率良く製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体集積回路や液晶表示装置等の半導体素子を製造する際には、通常、無機質基板上にスパッタリング等の技術を用いて導電薄膜を形成し、該導電薄膜上にレジストを塗布し、フォトリソグラフィにより、所定のパターンを形成する。次いで、この基板上全面に紫外線等の活性光を照射してレジストパターンを硬化させる。このレジストパターン(以下、残存レジストと称する。)をマスクとして非マスク領域をドライエッチングすることにより、配線回路を形成する。この際、ドライエッチングガスとして塩素系ガスや、フッ素系ガスが一般的に使用される。この際に形成された配線回路のパターン側壁に、レジストとドライエッチングガスと導電薄膜等との反応生成物である側壁保護膜が生成する。この側壁保護膜の形成による異方性エッチングで高度な選択的エッチングを行えることにより微細な加工を行いうることが可能となったが、反面この際に形成された側壁保護膜が除去しにくいという問題が発生してき

た。この問題を解決する為に、従来、上記ドライエッチング後の残存レジスト及び側壁保護膜を剥離するのに、フェノール類、スルホン酸類、ハロゲン化炭素、アルカノールアミン類等の種々のレジスト剥離液が使用されてきた。しかしながら、近年デバイスの超微細化に伴い、特にドライエッチングの場合、高密度プラズマ等のエッチング条件が厳しくなっているため、ドライエッチング後の残存レジスト及び側壁保護膜が、配線および絶縁膜等に使用される金属成分やドライエッチングに使用されるハロゲン系ガスを多量に含有したものになってきている。このハロゲン系ガスを多量に含有した残存レジスト及び側壁保護膜は、上記の剥離液では、高温でさらに長時間剥離を行っても除去することが困難であるという問題が発生してきた。また、高温で長時間剥離を行うことは、配線材料の腐食が発生する等の欠陥を有し、特にアルミニウム合金等の配線材料の腐食は顕著に発生する。

【0003】したがって、半導体素子を製造する際に、種々の配線および絶縁膜等の材料を腐食することなく、ドライエッチング後に残存する残存レジスト及び側壁保護膜を、低温、短時間で剥離する方法が要望されていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】以上の如く、半導体素子を製造する際に、種々の配線および絶縁膜等の材料を腐食することなく、ドライエッチング後に残存する残存レジスト及び側壁保護膜を低温、短時間で剥離する方法を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記従来技術における種々の問題点を解決すべく鋭意検討を行い、ドライエッチング後の無機質基板上の残存レジスト及び側壁保護膜を剥離する際、酸化剤および有機酸を含有する洗浄液で洗浄後、レジスト剥離液を用いてレジスト剥離を行うことにより、配線材料等を腐食することなく、温和な条件で短時間で剥離出来ることを見出し本発明を成すに至った。すなわち、本発明は、

(1)基板上に設けられた導電薄膜上に所定のパターンをレジストで形成する工程、(2)このレジストパターンをマスクとして導電薄膜の不要部分をドライエッチング除去する工程、(3)酸化剤および有機酸からなる半導体素子用洗浄液で半導体素子基板を洗浄する工程および(4)レジスト剥離液により残存レジストおよび側壁保護膜を除去する工程を順次施すことを特徴とする半導体素子の製造方法(以下、製造方法1と称することがある。)、

【0006】(1)基板上に設けられた導電薄膜上に所定のパターンをレジストで形成する工程、(2')このレジストパターンをマスクとして導電薄膜の不要部分をドライエッチング除去し、次いでアッシング処理によ

り、ドライエッチングによりもたらされたレジスト変質層を除去する工程、(3)酸化剤および有機酸からなる半導体素子用洗浄液で半導体素子基板を洗浄する工程および(4)レジスト剥離液により残存レジストおよび側壁保護膜を除去する工程を順次施すことを特徴とする半導体素子の製造方法(以下、製造方法2と称することがある。)、を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明において使用されるレジスト剥離液は、通常公知の剥離液であり、特に制限されるものではなく、レジストの残存状態および使用される無機質基板により適宜選択すれば良い。上記剥離液の一例として、例えば特開平5-273768号、特開平5-281753号、特開平6-266119号等に記載されるアルカノールアミンを主剤とする剥離液、フェノール類、スルホン酸類やハロゲン化炭化水素等があげられる。本発明において使用される洗浄液に用いられる酸化剤としては、過酸化水素、オゾン等の無機過酸化物、塩素、次亜塩素酸等のハロゲンおよびその化合物、あるいは過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物等があげられる。これらの酸化剤の中で、無機過酸化物が好ましく、過酸化水素がより好ましい。酸化剤の濃度は、洗浄液中0.1~60重量%で有り、好ましくは0.5~30重量%である。

【0008】洗浄液に使用される有機酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ラウリル酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の脂肪酸モノカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪酸ポリカルボン酸、安息香酸、トルイル酸等の芳香族モノカルボン酸、フタル酸、トリメリット酸等の芳香族ポリカルボン酸、グリコール酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸糖のオキシカルボン酸、グリシン、アラニン等のアミノ酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸の芳香族スルホン酸等があげられる。これらの有機酸のうち、脂肪酸モノカルボン酸および脂肪酸ポリカルボン酸が好適である。また、これらの酸の2種または、それ以上の種類を組み合わせ併用することも出来る。上記有機酸は洗浄液中0.1~50重量%で用いられ、好ましくは0.5~30重量%である。また、本発明に使用される洗浄液のpHは特に制限はない。さらに、濡れ性を向上させるために、界面活性剤やアルコール等を添加しても何等差し支えなく、カチオン系、ノニオン系、アニオン系の何れの界面活性剤、メタノール、エタノール等が使用できる。洗浄液を使用する洗浄温度は、通常、常温~80℃の範囲であり、エッチングの条件や、使用される無機質基板により適宜選択すれば良い。

【0009】次に、本発明の半導体素子の製造方法について説明する。まず、製造方法1は、下記の(1)工程、(2)工程、(3)工程及び(4)工程から構成さ

れている。

(1)工程は、無機質基板上に設けられた導電薄膜上に所定のパターンをレジストで形成する工程である。この(1)工程において、まず、無機質基板上にスパッタリングや真空蒸着等により導電薄膜を形成させた後、その上にレジスト膜を設け、次いでこのレジスト膜に活性光線を用いて、画像形成露光を施した後、現像処理して、該薄膜上に所定のレジストパターンを形成させる。無機質基板としては、シリコン、α-シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、アルミニウム、アルミニウム合金、チタン、チタン-タングステン、窒化チタン、タングステン、タンタル、タンタル酸化物、タンタル合金、クロム、クロム酸化物、クロム合金、ITO(インジウム、錫酸化物)等の半導体配線材料あるいはガリウム-砒素、ガリウム-リン、インジウム-リン等の化合物半導体、さらにLCDのガラス基板等が挙げられる。

【0010】次いで、(2)工程において、上記(1)工程で形成されたレジストパターンをマスクとして、非マスク部、すなわち導電薄膜の不要部分を公知の方法でドライエッチング除去する。次に(3)工程において前記洗浄剤を用いてパターン形成された無機質基板の表面を洗浄処理する。その後、(4)工程で公知のレジスト剥離液を用いて、残存レジストおよび側壁保護膜を除去する。

【0011】また、製造方法2は、(1)工程、(2')工程、(3)工程及び(4)工程から構成されており、(1)工程、(3)工程及び(4)工程は前記製造方法1と同じであるが(2')工程では、ドライエッチング後引き続きアッシング処理を施し、ドライエッチング処理によりもたらされた変質レジスト層を除去する。

【0012】このようにして、洗浄液およびレジスト剥離液を用い、残存レジストおよび側壁保護膜を除去した後、さらにリンス処理を行うことにより、完全に上記レジスト等が除去される。このリンス処理では、リンス液として通常超純水を用いるが、必要に応じて適宜アルコールのような水溶性有機溶剤、水溶性有機溶剤と超純水との混合液や界面活性剤を添加した溶液等を使用できる。

【0013】

【実施例】次に実施例及び比較例により本発明を更に具体的に説明する。但し本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。尚、図-1はレジスト膜6をマスクとしてドライエッチングを行い、アルミニウム配線体4を形成した半導体素子の断面を示す。図-1において半導体素子基板1は酸化膜2に被覆されており、またドライエッチング時に側壁保護膜5が形成されている。尚、3はバリア金属である窒化チタニウム(TiN)である。

【0014】実施例1～8及び比較例1～4

【表1】

図-1に記載の半導体素子を使用し、表-1、3に記載の洗浄液にて所定時間洗浄を行い、さらに表-1、3に記載の剥離液で所定時間浸漬し、リンス液でリンス後水洗し、さらに乾燥後、電子顕微鏡（SEM）で観察を行った。レジスト膜6及び側壁保護膜5の剥離性とアルミニウム配線体4の腐食性について、下記の評価基準による評価を行った結果を表-2、4に示した。

（剥離性）◎：完全に除去された

△：一部残存物が認められた

×：大部分が残存していた

（腐食性）◎：腐食は全く認められなかった

△：一部腐食が認められた

×：激しい腐食が認められた

【0015】

表-1

		洗浄液			洗浄条件		剥離剤		剥離条件		リンス
		酸化剤種類 濃度 (重量%)	有機酸種類 濃度 (重量%)	水 濃度 (重量%)	温度 (℃)	時間 (分)	アミン種 濃度 (重量%)	溶剤種 濃度 (重量%)	温度 (℃)	時間 (分)	
実施例	1	過酸化水素 5	シュウ酸 3	92	50	10	モノエタノールアミン 70	ジメチルスルホキシド 30	70	10	イソプロパノール
	2	過酸化水素 3	シュウ酸 3	94	50	5	モノエタノールアミン 70	ジメチルスルホキシド 30	70	10	イソプロパノール
	3	過酸化水素 5	シュウ酸 1	94	50	10	モノエタノールアミン 70	ジメチルスルホキシド 30	70	10	イソプロパノール
	4	過酸化水素 5	酢酸 7	88	50	10	モノエタノールアミン 70	ジメチルスルホキシド 30	70	10	イソプロパノール
	5	過酸化水素 5	マロン酸 5	90	50	10	モノエタノールアミン 70	ジメチルスルホキシド 30	70	10	イソプロパノール
	6	過酸化水素 10	シュウ酸 10	80	40	5	モノエタノールアミン 70	ジエチレングリコールモノメチルエーテル 30	70	10	イソプロパノール
	7	過酸化水素 3	シュウ酸 5	92	50	10	モノエタノールアミン 70	ジエチレングリコールモノブチルエーテル 30	70	10	イソプロパノール
	8	過酸化水素 1	シュウ酸 2	97	70	10	モノエタノールアミン 70	N-メチルピロリドン 70	70	10	イソプロパノール

【0016】

【表2】

表-2

		剥離性		アルミニウム4 腐食性
		レジスト膜6	側壁保護膜5	
実 施 例	1	◎	◎	◎
	2	◎	◎	◎
	3	◎	◎	◎
	4	◎	◎	◎
	5	◎	◎	◎
	6	◎	◎	◎
	7	◎	◎	◎
	8	◎	◎	◎

【0017】

【表3】

表-3

		洗浄液			洗浄条件		剥離剤		剥離条件		リンス
		酸化剤種類 濃度 (重量%)	有機酸種類 濃度 (重量%)	水 濃度 (重量%)	温 度 (℃)	時 間 (分)	アミン種 濃度 (重量%)	溶剤種 濃度 (重量%)	温 度 (℃)	時 間 (分)	
比 較 例	1	-	-	-	-	-	モノエタノールアミン 70	ジメチルスルホキシド 30	70	20	イソプロパノール
	2	-	-	-	-	-	モノエタノールアミン 70	ジメチルスルホキシド 30	90	20	イソプロパノール
	3	過酸化水素 5	-	95	50	10	モノエタノールアミン 70	ジメチルスルホキシド 30	70	20	イソプロパノール
	4	-	シュウ酸 5	95	50	10	モノエタノールアミン 70	ジメチルスルホキシド 30	70	20	イソプロパノール

【0018】

【表4】

表-4

		剥離性		アルミニウム4 腐食性
		レジスト膜6	側壁保護膜5	
比較例	1	×	△	◎
	2	△	◎	△
	3	△	△	◎
	4	×	△	△

【0019】

【発明の効果】本発明によれば、半導体素子を製造するに際し、ドライエッチング後またはドライエッチングに続くアッシング処理後に、残存レジストおよび側壁保護膜を簡単にかつ容易に除去しうるので、半導体素子を効率良く製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例および比較例で用いた、半導体素子基板上にレジスト膜をマスクとしてドライエッチングを行

い、アルミニウム配線体を形成した半導体素子の断面図である。

【符号の説明】

- 1：半導体素子基板
- 2：酸化膜
- 3：バリアメタル（窒化チタニウム）
- 4：アルミニウム配線体
- 5：側壁保護膜
- 6：レジスト膜

【図1】

